

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06192502 A**

(43) Date of publication of application: **12 . 07 . 94**

(51) Int. Cl

C08L 23/10
C08L 23/04
C08L 25/04
C08L 25/04
C08L 53/02

(21) Application number: **04346355**

(22) Date of filing: **25 . 12 . 92**

(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **IMANISHI SHINICHIRO**
IKEDA MITSURU

(54) **THERMOSETTING RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition having impact resistance and chemical resistance, especially high resistance to oil, comprising a composition composed of a styrenic resin and a polypropylene-based resin.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. resin composition

comprising (A) 5-95 wt.% polystyrene resin and (B) 95-5 pts.wt. polypropylene-based resin are blended with (C) 0.5-30 pts.wt. hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating ≈ 70 wt.% aliphatic double bond of a styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) having ≈ 70 wt.% 1,2 vinyl bond amount of butadiene block to give a composition.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192502

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C H	7107-4 J		
23/04	L C N	7107-4 J		
25/04	L D S	9166-4 J		
	L D X	9166-4 J		
53/02	L L Y	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-346355

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 今西 慎一郎

兵庫県姫路市網干区新在家1367-21

(72)発明者 池田 満

兵庫県姫路市余部区上余部610-1

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 スチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂とからなる組成物であり耐衝撃性、耐薬品性特に油に対して高い抵抗性を有する樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリスチレン系樹脂 5～95重量%

(B) ポリプロピレン系樹脂 95～5重量%

からなる樹脂組成物100重量部に対して

(C) ブタジエンブロックの1, 2ビニル結合量が70%以上であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)の脂肪族二重結合の70%以上を水素添加することによって得られる水添ブロック共重合体

0.5～30重量部を添加してなる組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリスチレン系樹脂 5～95重量%

(B) ポリプロピレン系樹脂 95～5重量%
からなる樹脂組成物100重量部に対して

(C) ブタジエンブロックの1, 2ビニル結合量が70%以上であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック (SBS) 共重合体の脂肪族二重結合の70%以上を水素添加することによって得られる水添ブロック共重合体 0.5～30重量部 を添加してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐薬品性、成形性、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 スチレン系樹脂は成形性、二次加工性に優れた剛性の高い樹脂であり、ポリプロピレンには、耐衝撃性、耐薬品性が高く水蒸気透過性が低いといった特性がある。

【0003】 この両者をブレンドして、耐衝撃性、耐薬品性、成形加工性に優れた樹脂を得る試みは多くなされてきたが、両者を適当に相容化させる相容化剤がなかったため、得られたアロイの性質は不十分なものであった。中でも水素添加されたスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン (SIS) ブロック共重合体、すなわちスチレン-エチレンプロピレン-スチレン (SEBS) ブロック共重合体、およびスチレン-エチレンプロピレン-スチレン (SEPS) ブロック共重合体を相容化剤として添加すると比較的相容性は良かったが、得られたアロイの性質は充分なものではなかった。従来の市販のSEBSはエラストマーとしての性質を重視しているので、ブタジエンブロックの1, 2-結合と1, 4結合の比が約1/1のSBSを水素添加することによって製造されている。また特公昭62-12812号公報によるとブタジエンブロックの約35～55モル%のブタジエニユニットが1, 2ビニル結合であるものを水素添加したものを使用するとポリオレフィン樹脂とポリスチレン系樹脂との組成物の耐衝撃性と対応力亀裂性が向上することが開示されているが、ここで水素添加して得られたSEBSはエチレンユニットとブチレンユニットのモル比が2対1となり、ポリスチレン系樹脂とポリプロピレンとのブレンド用相容化剤として用いた場合、相容化効果が充分でなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ブタジエンブロックの1, 2ビニル結合量が70%以上のSBSを水素添加して得られるブロック共重合体がポリスチレン

系樹脂とポリプロピレンとの相容化剤として適していることを見だし、本発明に至った。

【0005】 即ち、本発明は

(A) ポリスチレン系樹脂 5～95重量%

(B) ポリプロピレン系樹脂 95～5重量%

からなる樹脂組成物100重量部に対して

(C) ブタジエンブロックの1, 2ビニル結合量が70%以上であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック (SBS) 共重合体の脂肪族二重結合の70%以上を水素添加することによって得られる水添ブロック共重合体 0.5～30重量部 を添加してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

【0006】 本発明の (A) 成分として使用するポリスチレン系樹脂はスチレン単独重合体、ジエン系ゴムエラストマー-スチレン系モノマーをグラフト重合した耐衝撃性ポリスチレン (ハイインパクトポリスチレン・HIPS)、スチレンと α -メチルスチレン、クロロステレン等との共重合体、あるいはそれらの混合物であり、更にスチレン系モノマーと不飽和ニトリル、 α , β -モノオレフィン性不飽和カルボン酸エステルのようなビニルモノマーとを共重合させたもの、またはそれらのビニルモノマーをジエン系ゴムエラストマー、不飽和基を含むアクリルゴム、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等にグラフト共重合させた耐衝撃性樹脂などである。

【0007】 本発明の (B) 成分として使用されるポリプロピレン系樹脂は、プロピレンの単独重合体やプロピレンとプロピレンと共重合可能なモノマーとの共重合体あるいはこれらの混合物である。プロピレンと共重合可能な成分としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、および4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンやマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、メサコン酸、アングリカ酸の如きエチレン系不飽和酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸の如きエチレン系不飽和酸無水物、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、カルボン酸のビニルエステルのようなエチレン性不飽和酸エステルがある。

【0008】 本発明の (C) 成分として使用されるブロック共重合体はスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体をまず作り、次に、水素添加することによって製造される。これらのブロックコポリマーは公知の製造方法で作ることが出来る。例えば、米国特許第3595942号公報に詳細に記載されており、この特許は、先駆物質のポリマーの適当な水素添加方法を含むブロックコポリマーの製造方法を示している。SBS線状ポリマーはリチウム-アルキルまたはジリチオスチルベン等の開始剤を用いて反応容器内に所望のモノマーを連続的に添加することによって製造される。また、SBジプロ

ック共重合体を二官能カップリング剤でカップリングすることによっても製造することが出来る。ブタジエンブロックの1, 2ビニル結合量を調節する方法としてはテトラヒドロフラン (THF) 等の極性の高い溶媒を用いて重合することにより、ブタジエンブロックの1, 2ビニル結合量の高いブロック共重合体が製造可能である。また、極性の低い溶媒中でも、コバルト触媒を用いることにより、1, 2結合量の多いブロック共重合体を製造することが出来る。本発明においては1, 2ビニル結合量が70%以上であることが必須であり70%未満であると最終組成物の相容性が低下し耐油性が低下するので好ましくない。

【0009】本発明に使用する好ましいブロック共重合体は、スチレンブロックの分子量が500~30000であり、ブタジエンブロックの分子量が1000~50000であるSBSブロック共重合体を水素添加したものである。先駆ブロック共重合体を不活性溶媒中に溶解し、20~150℃、1~100kg/cm²の加圧水素で、水素化触媒の存在下に脂肪族二重結合の少なくとも70%以上が水素添加される一方、アルケニルアレン芳香族二重結合の一部分が水素添加されたものである。

【0010】本発明の各成分の配合割合としては、

(A)成分と(B)成分との配合比は5~95/95~5である。材料に高い剛性を付与したい場合は(A)成分の配合比を多くし、耐薬品性、耐衝撃性を重視する場合は(B)成分の配合比を増やす等の調整が可能である。(C)成分の添加量は、(A)成分+(B)成分で100重量部に対し0.5~30重量部である。0.5重量部未満では相容化効果がわずかであり、組成物の物性の改良も僅かである。また、30重量部を越えると、組成物の剛性が低下し、また経済的でない。

【0011】本発明の樹脂組成物には本発明の特性を損なわない範囲で安定化剤、顔料を添加しても良い。

【0012】本発明の樹脂組成物の製造方法としては全ての成分をドライブレンドした後に、一軸あるいは二軸押出機により加熱熔融混合することにより製造することが出来る。

【0013】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に説明する。試験方法は下記の方法に従って行った。

【0014】(1)アイゾッド耐衝撃性

樹脂組成物を63.5mm×12.7mm×6.4mmの試験片に射出成形し、ASTM D258に準じてアイゾッド衝撃値を測定した。

(2)引張試験

樹脂組成物をASTM D638に記載のタイプ1試験片に射出成形し、ASTM D638に準拠して測定した。クロスヘッドスピード5mm/min。

(3)剛性の評価

射出成形により、樹脂組成物を、127×12.5×

6. 3各mmの試験片に成形し、三点曲げ試験法 (ASTM D790に準拠) によって曲げ弾性率を測定した。

(4)耐油性

直径約3mmのストランド状サンプルに1000psiを荷重をかけ、ストランドの一部にマーガリンを塗布しストランドが破断するまでの時間を測った。

単位; 分。

【0015】参考例1

アルミニウム製オートクレーブ中にテトラヒドロフラン4, 000g、スチレンモノマー220g、n-ブチルリチウム0.7gを加え、70℃で60分間重合し、次いで1, 3-ブタジエンモノマー560gを加えて150分間重合し、そして最後にスチレンモノマー220gを加えて60分間重合し、多量のメタノールを添加して反応を停止した後、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体は結合スチレン含量41%、ブタジエンブロック中の1, 2-ビニル結合量は86%、数平均分子量は92000であった。

【0016】この共重合体を精製乾燥したシクロヘキサンで希釈し、重合体濃度5重量%に調整した。十分に乾燥した攪拌機付き2リットルオートクレーブに上記重合体溶液1000gを仕込み減圧脱気後、水素置換し、攪拌下、30℃に保持した。ジ-ポートリルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウムを0.2mmol含むシクロヘキサン溶液50mlとn-ブチルリチウム0.8mmolを含むシクロヘキサン溶液10mlとを0℃、3kg/cm²の水素圧下で混合し、オートクレーブ中の共重合体溶液に加えた。攪拌下で5.0kg/cm²の乾燥水素ガスを2時間供給し続け、水素添加反応をおこなった。反応液を常温常圧に戻したのち、触媒を失活させた。得られたポリマーは¹H-NMR分析からブタジエン単位の85%以上が水添されており、スチレン単位の水素添加は5%未満であった。

【0017】実施例に使用した樹脂は次の物である。

一般用途用ポリスチレン (GPPS)

住友化学 スミブライト4

ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)

40 住友化学 スミブライト500HG-S

アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS)

ダイセル化学工業 セビアンV660SF

アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS)

ダイセル化学工業 セビアンN

エチレン-プロピレン共重合体 (EPR)

日本合成ゴム EP07P

ポリプロピレン (PP)

日本石油化学 日石ポリプロJ130G

50 スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共

重合体 (SEBS)

旭化成 タフテック H1041 (1, 2 ビニル結合量 35%)。

【0018】実施例 1~7、比較例 1~2

表に示す配合比で各樹脂をドライブレンドの後、30mmφベント付押出機でシリンダー温度 150℃~210℃で熔融押出しし、得られたストランドをペレット化し*

* た。得られたストランドで耐油性試験を行い、ペレットを射出成形した試験片を用いて上述した方法に従って試験した。その結果を表 1 に示す。参考例で製造した 1, 2 ビニル結合量 86% の水添ブロック共重合体を使用したものは、衝撃強度、耐油性は大きく改良されている。

【0019】

【表 1】

表 1

	配 合 割 合 (重量部)				アイゾット (kg・cm/cm)	破断伸度 (%)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	耐油性 (分)
	PP	HIPS						
比較例 1	PP 35 部	HIPS 65 部			3.3	7	13300	440
比較例 2	PP 35 部	HIPS 65 部	SEBS 5 部		6.4	12	12100	810
実施例 1	PP 35 部	HIPS 65 部	B-1 5 部		16.5	71	13000	5220
実施例 2	PP 35 部	GPPS 65 部	B-1 5 部		7.1	17	17300	2700
実施例 3	PP 35 部	AS 65 部	B-1 5 部		9.9	21	17600	5900
実施例 4	PP 35 部	ABS 65 部	B-1 5 部		33.4	54	16500	6770
実施例 5	PP 33 部	HIPS 65 部	EPR 2 部	B-1 5 部	26.2	84	12800	5780
実施例 6	PP 60 部	HIPS 40 部	B-1 5 部		24.5	41	10700	破 断 せ ず

【0020】

【発明の効果】本発明の組成物はポリスチレン系樹脂と※

※ポリプロピレン系樹脂の相溶性が向上し耐薬品性、耐衝撃性の向上したものである。